

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-283710

(43)Date of publication of application : 21.11.1990

(51)Int.Cl.

C08G 12/08
C08G 18/30
C08G 18/64
C09D175/00
C09D175/00
C09K 3/10

(21)Application number : 01-328521

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 20.12.1989

(72)Inventor : AOKI MASAOKI

KAMIYAMA MASAYUKI

ASAI SEIJI

YAMAGUCHI TERUHIRO

(30)Priority

Priority number : 63320582
63320584

Priority date : 21.12.1988
21.12.1988

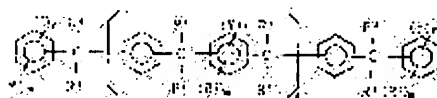
Priority country : JP
JP

(54) POLYALDIMINE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title derivative useful for obtaining a moisture-curable polyurethane composition of excellent storage stability by selecting a specified poly(phenylenebisalkylene)poly(phenylaldimine).

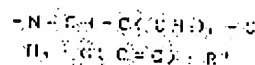
CONSTITUTION: A poly(phenylenebisalkylene)poly(pbenylenealdimine) of formula I [wherein R1-3 are each a halogen atom, H, a 1-4 C alkoxy or a 1-5 C alkyl; R4 is 11 or CH3; Y is a group of formula II (wherein R5 is a 1-4C alkyl or a group of formula III (wherein R6 is a 1-16 C alkyl, an anilino, a benzylamino or a 1-16 C alkylamino); is 1-2; m is 1-3; n is 0-300] is selected.



I

Chemical structure II: A group of formula II, showing a phenylene ring connected via an alkylene chain to a phenyl ring, which is further connected via an imine group to a poly(phenylenebisalkylene) chain.

II



III

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-283710

⑫ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)11月21日

C 08 G 12/08	NCN	8215-4 J
18/30	NDQ	7602-4 J
18/64	NER	7602-4 J
C 09 D 175/00	PHN	7602-4 J
	PHP	7602-4 J
C 09 K 3/10	D	7043-4 H

審査請求 未請求 請求項の数 25 (全23頁)

⑭ 発明の名称 ポリアルジミン誘導体

⑮ 特 願 平1-328521

⑯ 出 願 平1(1989)12月20日

優先権主張 ⑰ 昭63(1988)12月21日 ⑱ 日本(J P) ⑲ 特願 昭63-320582

⑳ 昭63(1988)12月21日 ㉑ 日本(J P) ㉒ 特願 昭63-320584

⑳ 発 明 者 青 木 正 昭 神奈川県厚木市久木4-10-8
 ㉑ 発 明 者 神 山 雅 行 神奈川県横浜市栄区殿治ヶ谷町669
 ㉒ 発 明 者 浅 井 清 次 神奈川県横浜市栄区笠間町1555-1 第3大船パークタウ
 ンG-107
 ㉓ 発 明 者 山 口 彰 宏 神奈川県鎌倉市材木座1-13-24
 ㉔ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 ㉕ 代 理 人 弁理士 最上 正太郎

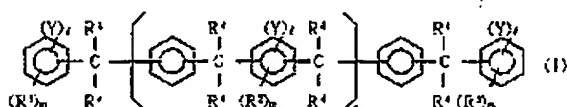
明 細 書

1. 発明の名称

ポリアルジミン誘導体

2. 特許請求の範囲

(1)一般式 (I)、



(式 (I)) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は同一であっても、異なってもよいハロゲン原子、水素原子、炭素数4以下の低級アルコキシ基及び炭素数5以下の低級アルキル基からなる群から選ばれた一つの原子又は基を示し、 R^4 は水素原子又はメチル基であり、 Y は $-N \equiv CH-C-(R^5)$ 、又は $-N \equiv CH-C(CH_3)_2-C(H)-O-C(=O)-R^6$ を示す。ここで R^5 は炭素数4以下の低級アルキル基、 R^6 は炭素数16以下のアルキル基、アミノ基、ベンゾ

アミノ基及び炭素数16以下のアルキルアミノ基よりなる群から選ばれた一つの基を示す。又、 l は1~2、 m は1~8、 n は0~300のそれぞれ整数を示す。)で表されるポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)。
 (2) R^1 、 R^2 及び R^3 が同一であっても、異なってもよい水素原子、塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基、エチル基、及びイソプロピル基からなる群から選ばれた一つの原子又は基であり、 R^4 が水素原子又はメチル基であり、 R^5 がメチル基又はエチル基であり、 l が1~2、 m が1~2、 n が0~10である請求項1記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)。
 (3) R^1 がメチル基、エチル基、プロピル基、2-エチルペンチル基、ブチルアミノ基及びアニリノ基からなる群から選ばれた一つの基である請求項1記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)。
 (4) R^1 、 R^2 及び R^3 が同一であっても、異な

特開平2-283710(2)

っていてもよい水素原子、塩素原子及びメチル基からなる群から選ばれた一つの原子又は基であり、 R^1 が水素原子、 R^2 がメチル基、 l が1～2、 m が1、 n が0～4である請求項1記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(アルジミン)。

(5) R^1 がメチル基、2-エチルペンチル基、ブチルアミノ基及びアニリノ基からなる群から選ばれた一つの基である請求項1記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)。

(6) R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子、 R^4 がメチル基、 l が1、 n が0～2である請求項1記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)。

(7) R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子、 R^4 がメチル基、 l が1、 n が0である請求項1記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)。

(8) 一般式(Ⅱ)。

ポリ(フェニルアルジミン)の製造方法。

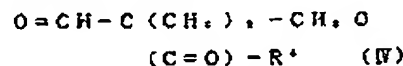
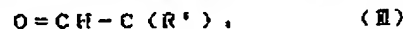
19) R^1 、 R^2 及び R^3 が同一であっても、異なってもよい水素原子、塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基、エチル基及びイソプロピル基からなる群から選ばれた一つの原子又は基であり、 R^4 が水素原子又はメチル基であり、 R^5 がメチル基又はエチル基であり、 l が1～2、 m が1～2、 n が0～10である請求項8記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)の製造方法。

20) R^1 がメチル基、エチル基、プロピル基、2-エチルペンチル基、ブチルアミノ基及びアニリノ基からなる群から選ばれた一つの基である請求項8記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)の製造方法。

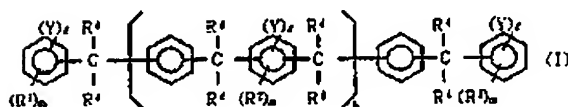
21) R^1 、 R^2 及び R^3 が同一であっても、異なってもよい水素原子、塩素原子、及びメチル基からなる群から選ばれた一つの原子又は基であり、 R^4 が水素原子、 R^5 がメチル基、 l が1～2、 m が1、 n が0～4である請求項8



(式(Ⅰ)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 l 、 m 及び n は請求項1記載の一般式(Ⅰ)において示したと同じ意味を示す。)で表される芳香族ポリアミンと、下記一般式(Ⅲ)又は(Ⅳ)



(式(Ⅲ)及び式(Ⅳ)中、 R^5 及び R^6 は請求項1記載の一般式(Ⅰ)において示したと同じ意味を示す。)で表されるアルデヒド化合物とを反応する事による、一般式(Ⅰ)



で表されるポリ(フェニレンビスアルキレン)

記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)の製造方法。

22) R^1 がメチル基、2-エチルペンチル基、ブチルアミノ基及びアニリノ基からなる群から選ばれた一つの基である請求項8記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)の製造方法。

23) R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子、 R^4 がメチル基、 l が1、 n が0～2である請求項8記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)の製造方法。

24) R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子、 R^4 がメチル基、 l が1、 n が0である請求項8記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)の製造方法。

25) 反応温度が80～120℃、反応時間が5～10時間、芳香族ポリアミン1モルに対してアルデヒド化合物を1～2モル使用する請求項8～14記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)の製造方法。

特開平2-283710(3)

99請求項1記載のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)と有機ポリイソシアナート及び/又は分子末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーとを含んでなる湿気硬化性ポリウレタン組成物。

100請求項16記載の湿気硬化性ポリウレタン組成物とチクソ性付与剤とを含んでなる湿気硬化性ポリウレタンコーキング材、シーリング材、壁材又は塗料。

101請求項16記載の湿気硬化性ポリウレタン組成物と充填剤とを含んでなる湿気硬化性ポリウレタン防水剤又は床材。

102有機ポリイソシアナートが分子末端にイソシアナト基を有する芳香族、脂肪族又は脂環族の有機ポリイソシアナート、該有機ポリイソシアナートのウレタン変性品、イソシアヌレート変性品、カルボジイミド変性品又はビュレット変性品である請求項16記載の湿気硬化性ポリウレタン組成物。

103分子末端にイソシアナト基を有するポリウレ

タンプレポリマーが芳香族、脂肪族又は脂環族の有機ポリイソシアナート、該有機ポリイソシアナートのウレタン変性品、イソシアヌレート変性品、カルボジイミド変性品及びビュレット変性品よりなる群から選ばれた一種以上とポリエーテルポリオール類、ポリエーテルポリアミン類、ポリテトラエチレンエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、高炭素脂肪族のエステル類、ポリマーポリオール類及びメルカプト基を有するエーテル類からなる群から選ばれた一種以上の化合物とを反応して得られるものである請求項16記載の湿気硬化性ポリウレタン組成物。

(21)ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)が加水分解して生じるアミノ基と該有機ポリイソシアナート及び/又は末端イソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーのイソシアナト基のモル比が0.7~1.5である請求項16記載の湿気硬化性ポリウレタン組成物。

(22)チクソ性付与剤がコロイダルシリカ、脂肪族アミドワックス、ステアリン酸アルミニウム、表面処理ベントナイト、ポリエチレン亜鉛粒、フェノール樹脂繊維よりなる群から選ばれた一種以上のものである請求項17記載の湿気硬化性ポリウレタンコーキング材、シーリング材、壁材又は塗料。

(23)チクソ性付与剤が湿気硬化性ポリウレタン組成物中、0.5~15重量%である請求項22記載の湿気硬化性ポリウレタンコーキング材、シーリング材、壁材又は塗料。

(24)充填剤が炭酸カルシウム、タルク、カオリン、炭酸アルミニウム、ゼオライト、珪藻土、ポリ塩化ビニルペーストレジン、ガラスバルーン、及び塩化ビニリデン樹脂バルーンよりなる群から選ばれた一種以上のものである請求項18記載の湿気硬化性ポリウレタン防水剤又は床材。

(25)充填剤が湿気硬化性ポリウレタン組成物中、20~60重量%である請求項24記載の湿気硬化性ポリウレタン防水剤又は床材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本願発明は加水分解によって、ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)を生成する、ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)の新規なポリアルジミン誘導体、この誘導体の製造方法、この誘導体を含有する湿気硬化性ポリウレタン組成物及びこのポリウレタン組成物の利用に関する。

該ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)を生成する該化合物のポリアルジミン誘導体はエポキシ樹脂及びポリウレタン樹脂の硬化剤として有用な化合物である。

本願発明は特に加水分解によるポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)及びそのポリアルジミン誘導体を生成する反応を利用する湿気硬化性ポリウレタン組成物及び該ポリウレタン組成物の利用に関する。

更には又、本願発明はシーリング材、壁材、防水剤、床材、塗料等の利用に関する。

特開平2-283710(4)

〔従来の技術〕

ポリウレタン樹脂は、ゴム弾性、耐摩耗性、耐久性等の諸特性に優れていることから、防蝕用塗料、補修用床材、シーリング材、防水材、接着材、壁材、コーキング材として、近年特に利用されている。

これらのポリウレタン樹脂の製造法はポリウレタンプレポリマーの末端NCO基が、施工後、大気中の水分で硬化する一液型と、ポリウレタンプレポリマーを含む主剤と、ポリオール類を含む硬化剤とを、施工時混合して硬化させる二液型とに大別される。

一液型ポリウレタンは施工方法の簡単さから、誰でも使用でき、最近特に注目されるようになってきた。

この一液型ポリウレタンは、湿気硬化性と呼ばれ、下記の方法が知られている。

(1)ポリイソシアナートの湿気(水分)との反応、即ち、イソシアナートと水との付加物の脱炭酸ガスにより、ポリイソシアナートの一部がアミ

ンに立体障害性を付与したり、イソシアナート基をブロックする必要がある。

英国特許1064841 或いはドイツ特許3607996

Aで開示されている、立体障害性の付与されたポリアルジミン或いはポリケチミンは、いずれも、硬化性が遅く、貯蔵安定性も悪く、実用に適さない。

特にドイツ特許3607996 Aで開示されているポリアルジミンは、芳香族アミンをベースとしたもので、機械強度等の諸特性は優れているが、硬化が遅く、高温時での貯蔵安定性に欠けるという欠点を持っている。

(3)の組成物においても、ポリエナミンがポリイソシアナートと反応するために、ポリイソシアナートとして芳香族イソシアナートを使用する場合は、ポリケチミンと同様イソシアナート基をブロックする必要があり、ポリケチミンと同様実用に適するものではない。

一方、比較的反応性の低いポリイソシアナート、例えば脂肪族系ポリイソシアナート、或いは

ンとなり、生成したアミンが残りのポリイソシアナートと反応し、硬化する反応を利用した湿気硬化性ポリウレタン組成物。

(2)ポリアルジミン或いはポリケチミンとポリイソシアナートとからなる湿気硬化性組成物(英国特許1064841、ドイツ特許3607996 A)。

(3)ポリエナミンと、ポリイソシアナートとからなる、湿気硬化性ポリウレタン組成物(英国特許1875666、ドイツ特許2125247)等がある。

しかし、(1)の組成物は、密閉容器内での貯蔵安定性は比較的良好であるが、硬化性が著しく劣り、発泡するという欠点がある。

硬化性を改良するためにアミン触媒或いは觸媒を使用することができるが、貯蔵安定性が悪化したり、発泡が激しくなり、実用に適さない。

(2)の組成物は、ポリアルジミン或いはポリケチミンが、ポリイソシアナートと反応するために、湿気硬化性ポリウレタン組成物として使用する場合は、ポリアルジミン或いはポリケチ

ミは脂肪族系ポリイソシアナートを使用する場合は、シーリング材等に応用できることが知られており、無発泡性でかつ速硬化という特徴を持っている。

しかし、ポリエナミンは、極めて除々にではあるが、脂肪族系ポリイソシアナート或いは脂肪族系ポリイソシアナートと反応するために、長期或いは常温より若干高い温度では、密閉容器内においても貯蔵安定性が悪い。

また初期物性が保持されないか、或いは増粘が激しく、作業性が著しく悪化する等の欠点を待つ等、従来の公知技術では、いずれも満足できるものではなかった。

(発明が解決しようとする課題)

上記の様な、色々の問題点を克服すること、即ち密閉容器内における貯蔵安定性が良好であり、初期機械強度が優れており、かつ高温貯蔵における初期物性の保持率が高く、ゲル化等が起こらない事。更に、粘着安定性が良好であり、かつ大気中の湿気による硬化が遅く、発泡を伴

特開平2-283710 (5)

われないこと等は、この種ポリウレタンにおいて、極めて重要な性能であり、その良否は市場における商品価値を決定する。

また密閉容器内における貯蔵安定性が高いこと、言い換えると、一定粘度のまま、長期間貯蔵する事ができ、かつ湿気下において硬化が速く、発泡しない機械強度の優れた湿気硬化性ポリウレタン組成物が強く望まれている。

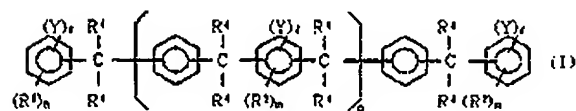
(課題を解決するための手段)

本願発明者らは、上記の問題点について、鋭意研究した結果、加水分解によって、ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)を生成する新規なポリアルジミン誘導体を開発することができ、本発明に到達した。

本願発明におけるポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)のポリアルジミン誘導体を使用することによって湿気硬化性ポリウレタン組成物の貯蔵安定性を改良し、又硬化物の機械的強度を向上せしめる該組成物の製造に使用される。かくして得たポリウレタン

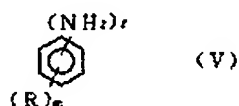
組成物は種々の用途に展開することが可能となった。すなわち、本発明は次の通りである。

1. 一般式 (I)、



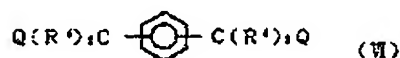
特開平2-283710 (6)

いられるポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)は一般式(V)で表される芳香族ポリアミンと、



(式(V)中、RはR¹、R²、R³を示し、又前記一般式(I)におけるR¹、R²、R³、I及びmと同じ意味を表す。)

一般式(VI)



(式(VI)中、R^{*}は前記一般式(I)におけると同じ意味を表し、Qは塩素原子又はOH基を表す。)で表されるフェニレンビス(アルキルクロライド)又は、フェニレンビス(アルキルアルコール)と反応することによって製造し得る。これらの化合物の製法は特開平1-123828

及び特開昭62-155242に示されている。

塩化水素又は水の除去による縮合反応が過剰の芳香族ポリアミンの使用によって行われる場合は、基本的には、生成物は1モルのフェニレンビス(アルキルハライド)と、2モルの芳香族ポリアミンの縮合物である。即ち、前記一般式(II)におけるnが0の縮合物である。かくして得られた縮合物は再結晶法又は減圧蒸留法で精製される。得られた純粋の縮合物は表-3(後出)のALD-6~ALD-9の場合における本願発明のポリアルジミン誘導体の製造に用いられる。

芳香族ポリアミンの量が少ない時は、上記縮合物が更に他のフェニレンビス(アルキルハライド)又はフェニレンビス(アルキルアルコール)の分子と反応して、ポリ縮合物を生成する。かくして得られた反応生成物は、上記一般式(II)におけるnが0の場合の化合物、例えば、上記縮合物が25~100モル%であり、nが1の場合はポリ縮合物が0~50モル%、nが2の場

合はポリ縮合物が0~20モル%、nが3の場合はポリ縮合物が0~50モル%及びより高濃度のポリ縮合物を含む混合物である。

かくして得られた縮合物は上記の混合物よりなるポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)であり、本発明のポリアルジミン誘導体の製造のために、その成分を分別することなく、表-3(後出)の場合におけるALD-1~ALD-5として使用される。

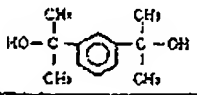
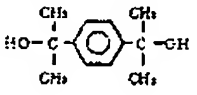
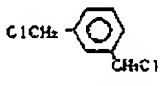
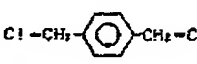
一般式(V)の具体的化合物としては、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、o-エチルアニリン、m-エチルアニリン、o-イソプロピルアニリン、o-n-プロピルアニリン、o-tert-ブチルアニリン、p-tert-ブチルアニリン、o-n-ブチルアニリン、p-sec-ブチルアニリン、2,3-キシリジン、2,4-キシリジン、2,6-キシリジン、3,4-キシリジン、3,5-キシリジン、2-メチル-3エチルアニリン、2-メチル-4-イソプロピルアニ

リン、2,6-ジエチルアニリン、2-エチル-5-tert-ブチルアニリン、2,4-ジイソプロピルアニリン、2,4,6-トリメチルアニリン、4-クロロアニリン、4-プロモアニリン、4-フルオロアニリン、3-クロロアニリン、3-プロモアニリン、3,4-ジクロロアニリン、3-クロロ-o-トルイジン、3-クロロ-p-トルイジン、2,6-ジメチル-4-クロロアニリン、3-メトキシアニリン、4-メトキシアニリン、2-イソプロポキシアニリン、2,4-ジメトキシアニリン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノエチルベンゼン、2,6-ジアミノエチルベンゼン、2,4-ジアミノイソプロピルベンゼン、2,4-ジアミノ-tert-ブチルベンゼン、2,6-ジアミノ-tert-ブチルベンゼン、2,4-ジアミノ-1,3-ジメチルベンゼン、1,1-ジメチル-4

特開平2-283710(7)

表-1

ーアミノインダン、1, 1-ジメチル-4, 8-ジアミノインダン等を挙げることができる。尚、好適な化合物は、アニリン、トルイジン類、キシリジン類、及びジアミン類であり、特に好適なものはアニリンである。本願発明で使用される一般式(VI)で表されるフェニレンビス(アルキルアルコール)、フェニレンビス(アルキルハライド)の例は表-1の通りであり、好ましい化合物はm-ジ(2-ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン及びp-キシレンジクロライドである。

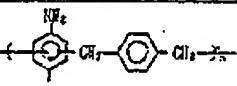
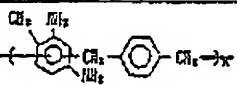
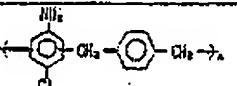
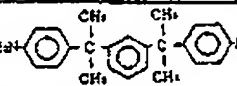
1		m-ジ(2-ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン
2		p-ジ(2-ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン
3		m-キシレンジクロライド
4		p-キシレンジクロライド

一般式(VI)で表されるポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)の代表例はポリ(フェニレンビスメチレン)ポリアニリン(以下、AAP-1で示す)、ポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(3-アミノ-4-メチルアニリン(以下、AAP-2で示す)、ポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(4-クロロアニリン)(以下、AAP-3で示す)及び、4, 4'-(1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン(以下、AAP-4で示す)である。

上記代表例は表-2に示す。

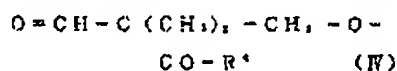
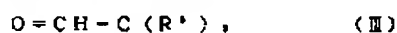
特開平2-283710 (B)

表-2 芳香族ポリアミン

No.	芳香族ポリアミン									
	構造単位	分子量	軟化点(°C)	n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	un	1
AAP-1		960	68	28 mol%	16.8	10.5	7.8	36.9	1	1
AAP-2		550	36	44.7 mol%	29.7	14.6	n≥3 11.2	-	1	2
AAP-3		1150	78	-	-	-	-	-	1	1
AAP-4※		344	融点112℃	100 mol%	-	-	-	-	1	1

※三井石油化学製品
BISAVLINE-11

ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)例えば、一般式(I)で示される、ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)(以下、ALDで示す)は、上記一般式(II)で示される、ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)と、一般式(III)又は(IV)で示されるアルデヒドと反応して得ることができる。



本発明に使用される、上記の(III)及び(IV)の具体的化合物としては、トリメチルアセトアルデヒド、トリエチルアセトアルデヒド、トリプロピルアセトアルデヒド、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナール1モルとフェニルイソシアナート1モルの付加物、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナール1モルとベンジルイソシアナート1モルの付加物、3-ヒドロキシ-

2, 2-ジメチルプロパナール1モルと2-エチルヘキサノ酸1モルの縮合物、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナール1モルと酢酸、プロピオン酸又は酪酸各1モルの縮合物等がある。

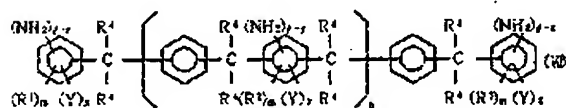
本発明のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)(I)は上記のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)(II)と上記のアルデヒド(III)又は(IV)とを、トルエンまたはキシレン等の溶剤を用いて、酸触媒下にて、共沸による脱水反応(トルエンの場合は80~120℃、キシレンの場合は120~180℃)を行い、水分分離器内へ、水分の留出が停止するまで、反応を続行すれば、前記の一般式(I)で表されるポリアルジミン誘導体を得られる。

上記のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)と、上記のアルデヒド化合物との割合は、ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)のアミン1当量

特開平2-283710 (9)

に対して、アルデヒド化合物のアルデヒドが1～2当量である。

得られた結合物のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)は、一般式(Ⅰ)で表されるが、この他にも、下記的一般式(Ⅶ)で表される様に、未反応のアミノ基を有するポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)でもよく、一般式(Ⅰ)に限定されるものではなく、上記一般式(Ⅰ)で示される2種以上の化合物の混合組成物であってもよい。



(式中、x、y、zは0から2で、 $1 > x$ 、 $1 > y$ 、 $1 > z$ かつ、 $x + y + z > 0$ となる整数である。又、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、Y、l、m及びnは、前記一般式

(Ⅰ)に示したと同じ意味を表す。)

芳香族アミンとアルデヒドとを縮合し、ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)(ALD)を製造する際に、本発明に適した組み合わせの例は表-3の通りである。

表-3-1 各種芳香族ポリアルジミン誘導体の合成

実施例	ポリアルジミン誘導体	芳香族ポリアミン		アルデヒド		酸		ポリアルジミン誘導体			
		構造単位	g (mol)	構造	g (mol)	種類	量	構造単位	アミン当量 (質量/100g)	分子量	外観
1	ALD-1		116 (0.671)		79 (0.672)	酸	0.2		0.429	1400	褐色固体
2	ALD-2		96 (0.671)		112 (0.672)	同上	0.2		0.505	1300	褐色固体
3	ALD-3		133 (0.671)		79 (0.672)	同上	0.2		0.413	1900	褐色固体
4	ALD-4		116 (0.671)		153 (0.738)	同上	0.2		0.246	2806	褐色固体
5	ALD-5		116 (0.671)		179 (0.738)	同上	0.2		0.244	2290	褐色固体
6	ALD-6		172 1.0		108 (1.25)	同上	0.2		0.417	480	褐色固体

特開平2-283710 (10)

表-3-2 (続き)

実施例	ポリアルジミン誘導体	芳香族ポリアミン		アルデヒド		触媒		ポリアルジミン誘導体			
		構造単位	\bar{M}_n (g/mol)	種類	\bar{M}_n (g/mol)	種類	濃度	構造単位	アミン当量 (当量/100g)	分子量	性状
7	ALD-7		172 (1.0)		160 (1.25)	酸触媒	0.2		0.355	570	褐色 固体
8	ALD-8		172 (1.0)		245 (1.1)	同上	0.2		0.241	530	褐色 固体
9	ALD-9		172 (1.0)		266 (1.17)	同上	0.2		0.223	560	褐色 固体

即ち、ALD-1は表-2に示されたポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(フェニルアミン)(AAP-1)とトリメチルアセトアルデヒドを硫酸触媒下で反応させて得たポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(フェニル(トリメチル)アルジミン)である。

ALD-2はポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(3-アミノ-4-メチルアニリン)(AAP-2)とトリエチルアセトアルデヒドを硫酸触媒下で反応させて得たポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(トリル(トリエチルメチル)アルジミン)である。

ALD-3はポリ(フェニレンビスメチレン)-ポリ(4-クロロアニリン)(AAP-3)とトリメチルアセトアルデヒドを硫酸触媒下で反応させて得たポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(4-クロロフェニル(トリメチルメチル)アルジミン)である。

ALD-4はポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(フェニルアミン)(AAP-1)と3-

ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナールとフェニルイソシアネートの等モル付加物であるアルデヒドを硫酸触媒の存在下で反応させて得たポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(フェニル(ジメチル(フェニルアミノカルボキシメチル)メチル)アルジミン)である。

ALD-5はポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(フェニルアミン)(AAP-1)と3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナールと2-エチルヘキサノール酸の等モル付加物であるアルデヒドを硫酸触媒の存在下で反応させて得たポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(フェニル(ジメチル(2-エチルヘキサノイルオキシ)メチル)アルジミン)である。

また、ALD-6は4, 4'-(1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリンとトリメチルアセトアルデヒドとを、硫酸触媒下で反応させて得た、4, 4'-(1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))-ビス(フェニル(トリメチルメチル)アルジ

特開平2-283710(11)

ミン)、即ち一つのポリアルジミン誘導体である。

ALD-7は、4, 4' - (1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリンとトリエチルアセトアルデヒドとを、硫酸触媒下で反応させて得た、4, 4' - (1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)) -ビス(フェニル(トリエチルメチル)アルジミン)、即ち一つのポリアルジミン誘導体である。ALD-8は4, 4' - (1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリンと、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナール1モルとフェニルイソシアナート1モルと、付加して得られたアルデヒドとを、硫酸触媒下で反応させて得た、4, 4' - (1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)) -ビス(フェニル(ジメチル(フェニルアミノカルボキシメチル)メチル)アルジミン)、即ち一つのポリアルジミン誘導体である。

ALD-9は、4, 4' - (1, 3-フェニ

レンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリンと、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナール1モルと2-エチルヘキサノールとを、硫酸触媒下で反応させて得た4, 4' - (1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)) -ビス(フェニル(ジメチル(2-エチルヘキサノイルオキシ)メチル)アルジミン)、即ち一つのポリアルジミン誘導体である。

本発明の湿気硬化性ポリウレタン組成物の製造に使用する有機ポリイソシアナートとしては、

1) トリレンジイソシアナート(異性体の各種混合物を含む)、ジフェニルメタンジイソシアナート(異性体の各種混合物を含む)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニレンジイソシアナート、1, 4-フェニレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ナフチレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、イソホロンジイソシ

アナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナート、1, 4-シクロヘキシルジイソシアナート、1-メチル-2, 4-ジイソシアナトシクロヘキサノール、2, 4, 4'-トリメチル-1, 6-ジイソシアナトヘキサノール、等のジイソシアナート、

2) 4, 4', 4'-トリフェニルメタントリイソシアナート、トリス(4-フェニルイソシアナート)チオフェスフェート、等のトリイソシアナート、

3) 前記イソシアナート類のウレタン化変性品、イソシアヌレート化変性品、カルボジイミド化変性品、ビュレット化変性品、粗製トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアナート、等の多官能性イソシアナートである。

本発明において使用される、イソシアナート基を末端基とするプレポリマーとは、上述各種有機ポリイソシアナート化合物と、公知のポリオール、公知のポリアミン等、一分子中に、二個

以上の活性水素を持つ、公知の化合物とを、公知の方法で、遊離イソシアナート基を残存するように反応せしめたものである。

即ち、有機ポリイソシアナートと、活性水素を持つ公知の化合物とを、100℃にて数時間反応させて製造する。

そのイソシアナート基含有量は、0.5～20.0重量%が好ましい。

ここに用いる、一分子中に2個以上の活性水素を持つ、公知の化合物とは、ヒドロキシル基を2個以上、或いはアミノ基を1個以上、或いはメルカプト基を2個以上、或いはヒドロキシル基とアミノ基を有する化合物、或いはヒドロキシル基とメルカプト基を有する化合物であって、例えば、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、蔗糖等の多価アルコール或いは、アニリン、トリレンジアミン、p, p'-ジアニノージフェニルメタン、等の芳香族アミン、エチレ

特開平2-283710(12)

ンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、等の脂肪族アミン或いはアルカノールアミン及びこれら前記の1分子中に2個以上の活性水素を持つ化合物或いはこれら化合物の混合物にプロピレンオキシド又はプロピレンオキシドとエチレンオキシドを付加重合して得たポリエーテルポリオール類、前記ポリエーテルポリオール類のヒドロキシル基をアミノ基に変換して得られるポリエーテルポリアミン類、ポリテトラエチレンエーテルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、ポリカプロラクトンポリオール類、ポリエチレンアジベートのようなポリエステルポリオール類、ポリブタジエンポリオール類、ヒマシ油のような高級脂肪酸のエステル類、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールにビニルモノマーをグラフトして得たポリマーポリオール類、1分子中に1個以上の活性水素を持つ公知のエチレン性不飽和単体を共重合して得られる化合物、メルカプト基を有するエーテル類である。

合して使用される。本発明のコッキング材、シーリング材、塗材、塗料は、本発明の上記ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)と、上記の有機ポリイソシアナート及び/又は、イソシアナト基末端プレポリマーからなる組成物、上記の湿気硬化性ポリウレタン組成物に、更にチクソ性付与剤を加えることにより得られる。

本発明の防水材、床材は本発明の上記ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)と、上記の有機ポリイソシアナート及び/又はイソシアナト基末端プレポリマーからなる組成物、上記の湿気硬化性ポリウレタン組成物に、更に下記の充填剤を加えることにより得られる。

チクソ性付与剤としては、コロイダルシリカ、脂肪族アミドワックス、ステアリン酸アルミ、表面処理ベントナイト、ポリエチレン短繊維、フェノール樹脂短繊維等があり、配合物中0.2～15重量%、好ましくは0.5～10重量%、特に

本発明の湿気硬化性ポリウレタン組成物は、本発明の上記有機ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)と、上記有機ポリイソシアナート及び/又は、上記イソシアナト基末端プレポリマーからなり、ポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)が加水分解して生ずるポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアミン)の、アミノ基の数と有機ポリイソシアナート及び/又は、イソシアナト基末端プレポリマーに含まれるイソシアナト基との比が、0.7～1.5となる割合に混合して得られる。

本発明の湿気硬化性ポリウレタン組成物は、例えば、軍用等のコーキング材、シーリング材、塗材、防水材、床材、塗料、接着剤として有用に用いられる。

本発明の湿気硬化性ポリウレタン組成物は、用途に応じて、粘度、樹脂特性、耐性を調節するために下記の充填剤、チクソ性付与剤、可塑剤、溶剤、接着付与剤、着色剤、安定剤等を混

好ましくは、0.5～8重量%の範囲で使用する。

充填剤には、例えば炭酸カルシウム、タルク、カオリン、硫酸アルミニウム、ゼオライト、陸産土、塩化ビニルペーストレジン、ガラスバルーン、塩化ビニリデン樹脂バルーン等があり、樹脂に最大60重量%、好ましくは20～60重量%、特に好ましくは25～50重量%の範囲で使用する。

可塑剤には、例えばジブチルフタレート、ジブチルフタレート、ジラウリルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソデシルアジベート、トリブチルホスヘート等があり、樹脂に最大50重量%、好ましくは5～40重量%、特に好ましくは8～30重量%の範囲で使用する。

溶剤には、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素の他ガソリンから灯油留分にいたる石油系溶剤類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、

特開平2-283710 (13)

セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエーテルエステル類等があり、樹脂に最大50重量%、好ましくは0~40重量%、特に好ましくは5~30重量%の範囲で使用する。

接着付与剤として、シランカップラー等、着色剤として、カーボンブラック、チタンホワイト等、安定剤として、ヒンダードフェノール系化合物、トリアゾール系化合物等を使用する。

本発明を実施するには、充填剤、可塑剤、チクソ性付与剤、その他の助剤等必要な添加物をブラネクリーミキサー又はディゾルバー等の混合機を用いて攪拌混合した後、有機ポリイソシアネート及び/又はイソシアネート基末端プレポリマー及びポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)を加えて充分混合する。

各種添加剤の水分含有率が高い時は、予め脱水を施すか、又はゼオライト等の脱水剤を添加する必要がある。

得られた湿気硬化性ポリウレタン組成物は空

素気流中にて密閉缶に詰めて貯蔵する。

本発明において、新規物質のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)と有機ポリイソシアネート及び/又はイソシアネート基末端プレポリマーからなる湿気硬化性ポリウレタン組成物は、密閉容器内で空気中の水分と遮断された状態で貯蔵安定性は極めて良好であり、常温より高い温度において保存されても物質保持率は高く、粘度安定性も良好となり、一旦開封されると空気中の湿気にさらされて、忽ち硬化し、従来の湿気硬化性ポリウレタンとは異なり、無発泡の機械的物性の優れたポリウレタン樹脂を得ることができる。

(実施例)

以下に、本発明のポリ(フェニレンビスアルキレン)ポリ(フェニルアルジミン)、その製造方法、この化合物を用いた湿気硬化性ポリウレタン組成物、並びにそれ等を使用した用途について、実施例で具体的に説明する。

実施例1

攪拌機、温度計、滴下ロート及び水分分離器を装着した反応容器に表-2に示されたポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(フェニルアミン)(AAP-1)115g(0.671当量)、蟻酸0.2cc及びトルエン114gを装入し、窒素気流下で室温にて混合した。

10分後、滴下ロートよりトリメチルアセトアルデヒド79g(0.872当量)を30分間で滴下した。

内温が23℃から35℃まで昇温した。外温を110℃に設定し、40分間で内温を109℃まで昇温させた。

昇温後30分経過したところで、水分分離器内に水の分離留出が認められた。

続いて、外温を120℃に設定し、6時間反応を続けた。内温は118℃まで昇温した。留去した水は12.5gであった。

次に反応液をエバポレーターに移液し、外温を85℃に設定した。続いて、真空ポンプで9mm

Hgまで減圧し、トルエン及び未反応トリメチルアセトアルデヒドを留去した。所要時間は2時間であった。留去後得られた反応物、ポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(フェニル(トリメチル)アルジミン)(ALD-1)は153gであった。

また得られた反応物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 1650cm^{-1} に $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ の特性吸収スペクトルを認めた。(図-1参照)

このALD-1のアミン当量(過塩素酸-水酢酸法)は0.439当量/(100g)であり、室温にて褐色固体であった。

実施例2

攪拌機、温度計、滴下ロート及び、水分分離器を装着した反応容器に、表-2に示されたポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(3-アミノ-4-メチルアニリン)(AAP-2)56g(0.671当量)、蟻酸0.2cc及びトルエン56gを装入し窒素気流下で室温にて混合した。

10分後、滴下ロートよりトリエチルアセトア

特開平2-283710 (14)

ルデヒド112g (0.872 当量) を30分間で滴下した。内温が23℃から45℃まで昇温した。外温を110℃に設定し、340分間で内温を109℃まで昇温させた。昇温後30分経過したところで水分分離器内に水の分離留出が認められた。

続いて、外温を122℃に設定し、8時間反応を続けた。内温は120℃まで昇温した。留去した水は11.0gであった。

次に反応液をエバポレーターに移液し、外温を95℃に設定した。続いて、真空ポンプで4mmHgまで減圧し、トルエン及び未反応トリメチルアセトアルデヒドを留去した。所要時間は3時間であった。留去後得られた反応物、ポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(トリル(トリエチルメチル)-アルジミン)(ALD-2)は115gであった。

また得られた反応物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1650 cm^{-1} に -N=CH- の特性吸収スペクトルを認めた。

このALD-2のアミン当量(過塩素酸-氷酢

酸法)は0.585 当量/(100g)であり、室温にて暗褐色固体であった。

実施例3

攪拌機、温度計、滴下ロート及び、水分分離器を装着した反応容器に、表-2に示されたポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(4-クロロアニリン)(AAP-3)133g(0.871当量)、塩酸0.2cc及びトルエン133gを装入し窒素気流下で室温にて混合した。

10分後、滴下ロートよりトリメチルアセトアルデヒド79g(0.872当量)を30分間で滴下した。内温が23℃から45℃まで昇温した。外温を110℃に設定し、340分間で内温を109℃まで昇温させた。昇温後30分経過したところで水分分離器内に水の分離留出が認められた。

続いて、外温を122℃に設定し、8時間反応を続けた。内温は120℃まで昇温した。留去した水は11.7gであった。次に反応液をエバポレーターに移液し、外温を95℃に設定した。

続いて、真空ポンプで8mmHgまで減圧し、ト

ルエン及び未反応トリメチルアセトアルデヒドを留去した。所要時間は3時間であった。

留去後得られた反応物、ポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(4-クロロフェニル(トリメチルメチル)アルジミン)(ALD-3)は153gであった。

また得られた反応物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1650 cm^{-1} に -N=CH- の特性吸収スペクトルを認めた。

このALD-3のアミン当量は、0.418 当量/(100g)であり、室温にて褐色固体であった。

実施例4

攪拌機、温度計、滴下ロート及び、水分分離器を装着した反応容器に、表-2に示されたポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(フェニルアミン)(AAP-1)116g(0.671 当量)、塩酸0.2cc及び、トルエン116gを装入し窒素気流下で室温にて混合した。

10分後、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナール(1モル)と、フェニルイソシア

ナート(1モル)とを、付加して得たアルデヒド163g(0.738 当量)を滴下ロートより30分間で滴下した。内温が23℃から85℃まで昇温した。外温を110℃に設定し、30分間で内温を109℃まで昇温させた。昇温後30分経過したところで水分分離器内に水の分離留出が認められた。

続いて、外温を122℃に設定し、8時間反応を続けた。内温は120℃まで昇温した。留去した水は11.2gであった。

次に反応液をエバポレーターに移液し、外温を95℃に設定した。続いて真空ポンプで4mmHgまで減圧し、トルエンを留去した。所要時間は2時間であった。

留去後得られた反応物、ポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(フェニル(ジメチル(フェニルアミノカルボキシメチル)メチル)アルジミン)(ALD-4)は275gであった。

また得られた反応物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1650 cm^{-1} に -N=CH- の特性吸収スペクトルを認めた。

特開平2-283710 (15)

このALD-4のアミン当量は0.245 当量/(100g)であり、室温にて赤褐色固体であった。

実施例5

攪拌機、温度計、滴下ロート及び、水分分離器を装着した反応容器に、表-2に示されたポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(フェニルアミン)(AAP-1)116g(0.671 当量)、蟻酸0.2 cc及びトルエン116gを装入し窒素気流下で室温に混合した。

10分後、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナール(1モル)と、2-エチルヘキサノ酸(1モル)と結合して得た、アルデヒド179g(0.785 当量)を滴下ロートより30分間で滴下した。

内温が23℃から40℃まで昇温した。外温を110℃に設定し、40分間で内温を109℃まで昇温させた。昇温後30分経過したところで水分分離器内に水の分離留出が認められた。

続いて、外温を122℃に設定し、8時間反応を続けた。内温は120℃まで昇温した。留去し

た水は11.9℃であった。

次に反応液をエバポレーターに移渡し、外温を85℃に設定した。続いて真空ポンプで8 mmHgまで減圧し、トルエンを留去した。所要時間は2時間であった。

留去後得られた反応物、ポリ(フェニレンビスメチレン)ポリ(フェニル(ジメチル(2-エチルヘキサノイルオキシ)メチル)アルジミン)(ALD-5)は288gであった。

また得られた反応物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 1650cm^{-1} に $\text{N}=\text{CH}-$ の特性吸収スペクトルを認めた。

このALD-5のアミン当量は0.237 当量/(100g)であり、室温にて褐色固体であった。

(窒素硬化性ポリウレタン組成物に関する実施例)

実施例6

攪拌機、温度計、滴下ロート及び、水分分離器を装着した反応容器に、4, 4'-[1, 3

-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)ビスアニリン172g(1.0 当量)、蟻酸0.2cc及びトルエン172gを装入し窒素気流下で室温にて混合した。

10分後、滴下ロートよりトリメチルアセトアルデヒド188g(1.25当量)を30分間で滴下した。内温が23℃から35℃まで昇温した。

外温を110℃に設定し、40分間で内温を109℃まで昇温させた。昇温後30分経過したところで水分分離器内に水の分離留出が認められた。

続いて、外温を120℃に設定し、6時間反応を続けた。内温は118℃まで昇温した。留去した水は18.5gであった。

次に反応液をエバポレーターに移渡し、外温を85℃に設定した。続いて、真空ポンプで9 mmHgまで減圧し、トルエン及び未反応トリメチルアセトアルデヒドを留去した。所要時間は2時間であった。

留去後得られた反応物、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]

-ビス(フェニル(トリメチルメチル)アルジミン)(ALD-6)は245gであった。

また得られた反応物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 1650cm^{-1} に $\text{N}=\text{CH}-$ の特性吸収スペクトルを認めた。(図-2参照)

このALD-6のアミン当量(過塩素酸-水酢酸法)は0.417 当量/(100g)であり、室温にて褐色固体であった。

次に、ALD-6の、トルエン60%溶液377g(0.942 当量)、ポリオキシテトラメチレングリコールとトリレンジイソシアナートとを反応して得られるイソシアナト基末端プレポリマー(三井東圧化学株式会社製ハイブレン1-167 NCO%=6.35) 893g(1.047 当量)、エチルヘキサノ酸2gを、窒素気流下で混合して、窒素硬化性ポリウレタン組成物を得た。

硬化性、貯蔵安定性、機械強度の評価結果を、表-4に示した。

通常の2液加熱硬化タイプ、例えば1-167/メチレンビスオルソクロアニリン(MOC

特開平2-283710(16)

A)に匹敵する強度を持っており、一液という優れた作業性を有し、全く発泡しないという特徴が認められた。

なお、硬化性は、JIS-A5758(1986)の8-10項により、タックフリーになるまでの時間を測定した。また内部硬化性は、ポリウレタン組成物を3mm厚みのシート状に展延し、23℃、相対湿度50%にて、10時間乾に脱型し、裏面まで硬化しているかどうか観察し、裏面硬化時間を測定した。

貯蔵安定性は、湿気硬化性ポリウレタン組成物を一定期間密閉貯蔵した後、B型粘度計により粘度変化を測定した。

施工後、硬化したポリウレタン組成物の機械強度はJIS-K6301により測定した。即ち、施工後23℃、相対湿度50%中に7日間放置し、この試料を更に50℃中に7日間放置した時の、100%、200%モデュラス、引張り強さ及び伸びを測定した。

実施例7

留去後得られた反応物、4, 4'-(1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))-ビス[フェニル(トリエチルメチル)アルジミン](ALD-7)は286gであった。

また得られた反応物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1650cm⁻¹に-N=C-H-の特性吸収スペクトルを認めた。

このALD-7のアミン当量(過塩素酸-氷酢酸法)は9.355当量/(100g)であり、室温にて褐色固体であった。

次に、ALD-7のトルエン60%溶液376g(0.30当量)、ポリオキシテトラメチレングリコールとトリレンジイソシアナートとを反応して得られるイソシアナート末端縮ブレポリマー(三井東圧化学株式会社製I-167 NCO%=0.35)583g(0.48当量)、2-エチルヘキサノ酸4gを窒素気流下で混合して、湿気硬化性ポリウレタン組成物を得た。

硬化性、貯蔵安定性、機械強度の評価結果を、表-4に示した。

攪拌機、温度計、滴下ロート及び、水分分離器を装着した反応容器に、4, 4'-(1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))-ビスアニリン172g(1.0当量)、蟻酸0.2cc及びトルエン172gを装入し、窒素気流下で室温に混合した。

10分後、滴下ロートよりトリエチルアセトアルデヒド160g(1.25当量)を30分間で滴下した。内温が23℃から35℃まで昇温した。

外温を110℃に設定し、40分間で内温を100℃まで昇温させた。昇温後30分経過したところで、水分分離器内に水の分離留出が認められた。

続いて、外温を120℃に設定し、6時間反応を続けた。内温は118℃まで昇温した。留去した水は17.5gであった。

次に反応液をエバポレーターに移液し、外温を85℃に設定した。

続いて、真空ポンプで9mmHgまで減圧し、トルエン及び未反応トリエチルアセトアルデヒドを留去した。所要時間は2時間であった。

通常の2液加熱硬化タイプ、例えばI-167/MOCAに匹敵する強度を持っており、一液という優れた作業性を有し、全く発泡しないという特徴が認められた。

物性測定は実施例6と同様に行った。

実施例8

攪拌機、温度計、滴下ロート及び、水分分離器を装着した反応容器に、4, 4'-(1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))-ビスアニリン172g(1.0当量)、蟻酸0.2cc及びトルエン172gを装入し、窒素気流下で室温にて混合した。

10分後、滴下ロートより3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパノール1モルとを、フェニルイソシアネート1モルの付加して得られたアルデヒド243g(1.1当量)を30分間で滴下した。内温が23℃から35℃まで昇温した。

外温を110℃に設定し、40分間で内温を109℃まで昇温させた。昇温後30分経過したところで水分分離器内に水の分離留出が認められた。

特開平2-283710 (17)

続いて、外温を 120℃に設定し、6時間反応を続けた。内温は 118℃まで昇温した。留去した水は17.9gであった。

次に反応液をエバポレーターに移液し、外温を85℃に設定した。続いて、真空ポンプで9 mm Hgまで減圧し、トルエンを留去した。所要時間は2時間であった。

留去後得られた反応物、4, 4' - (1, 3 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)) - ビス [フェニル (ジメチル (フェニルアミノカルボキシメチル) メチル) アルジミン] (ALD-8) は 410 g であった。

また得られた反応物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1650 cm^{-1} に $\text{N}=\text{CH}$ -特性吸収スペクトルを認めた。

このALD-8のアミン当量(過塩素酸-水酢酸法)は 0.241 当量/(100g)であり、室温にて褐色固体であった。

次にALD-8の、トルエン60%溶液408g(0.591当量)、ポリオキシテトラメチレングリコ

ールと、トリレンジイソシアネートとを反応して、得られるイソシアナト基末端プレポリマー(三井東圧化学株式会社製 L-167 $\text{NCO}\%$ = 6.35) 480g (0.650 当量)、2-エチルヘキサノ酸 3 g を窒素気流下で混合して脱気硬化性ポリウレタン組成物を得た。

硬化性、貯蔵安定性、機械強度の評価結果を、表-4に示した。

通常の2液加熱硬化タイプ、例えばL-167/MOCAに匹敵する強度を持っており、一液という優れた作業性を有し、全く発泡しないという特徴が認められた。

物性測定は実施例8と同様に行なった。

実施例9

攪拌機、温度計、滴下ロート及び、水分分離器を装着した反応容器に、4, 4' - (1, 3 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)) - ビスアニリン172g(1.0当量)、過酸0.2cc 及びトルエン172gを投入し、窒素気流下で室温にて混合した。

また得られた反応物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1650 cm^{-1} に $\text{N}=\text{CH}$ -特性吸収スペクトルを認めた。

このALD-9のアミン当量(過塩素酸-水酢酸法)は0.228 当量/(100g)であり、室温にて褐色固体であった。

次にALD-9の、トルエン60%溶液408g (0.558 当量)、ポリオキシテトラメチレングリコールと、トリレンジイソシアネートとを反応して、得られるイソシアナト基末端プレポリマー(三井東圧化学株式会社製 L-167 $\text{NCO}\%$ = 6.35) 405g (0.611 当量)、2-エチルヘキサノ酸 3 g を、窒素気流下で混合して脱気硬化性ポリウレタン組成物を得た。

硬化性、貯蔵安定性、機械強度の評価結果を、表-4に示した。

通常の2液加熱硬化タイプ、例えばL-167/MOCAに匹敵する強度を持っており、一液という優れた作業性を有し、全く発泡しないという特徴が認められた。

10分後、滴下ロートより3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロパナール1モルと2-エチルヘキサノ酸1モルと縮合させて得られたアルデヒド268g (1.17当量)を30分間で滴下した。内温が23℃から35℃まで昇温した。

外温を 110℃に設定し、40分間で内温を 109℃まで昇温させた。昇温後30分経過したところで水分分離器内に水の分離留出が認められた。

続いて、外温を 120℃に設定し、8時間反応を続けた。内温は 118℃まで昇温した。留去した水は12.5gであった。

次に反応液をエバポレーターに移液し、外温を85℃に設定した。

続いて、真空ポンプで9 mmHgまで減圧し、トルエンを留去した。所要時間は2時間であった。

留去後得られた反応物、4, 4' - (1, 3 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)) - ビス [フェニル (ジメチル (2-エチルヘキサノイルオキシ) メチル) アルジミン] (ALD-9) は 420 g であった。

特開平2-283710 (18)

物性測定は実施例と同様にして行った。

比較例 1

80℃にて、予熱しておいたハイブレンシ-167を100g金属性ビーカーに計り取り、15分間真空脱泡した。

次に、120℃にて溶解したメチレンビスオルソクロロアニリン (MCCA) を19.5g加え、泡を混入させずに60秒攪拌投入した。

続いて、直ちに100℃に予熱された3mm厚みのモールドに混合液を注入した。注入後100℃にて24時間硬化し、硬化後、モールドより脱型し、シート状の成形物を得た。本成形物の機械強度の評価結果を表-4に示した。

表-4

		実 施 例				比 較 例
		8	7	8	9	1
配 合 処 方 (g)	プレポリマー ハイブレンシ-167 (当量数)	898 (1.047)	583 (0.68)	430 (0.52)	405 (0.511)	100 (0.164)
	ALD-6 トルエン60%溶液 (当量数)	877 (0.942)				
	ALD-7 トルエン80%溶液 (当量数)		376 (0.88)			
	ALD-8 トルエン60%溶液 (当量数)			632 (0.591)		
	ALD-9 トルエン60%溶液 (当量数)				406 (0.556)	
	2-エチルヘキサン酸	2	4	3	3	
	メチレンビスオルソクロロアニリン (当量数)					18.5 (0.146)
硬 化 条 件		22℃、50%RH 7日間+50℃、50%RH 7日間				100℃ 24時間
硬 化 性	クックフリータイム (分)	90	119	150	176	ポットライフ8分
	内部硬化時間 (時間)	20~30	20~30	20~30	20~30	—
貯 蔵 性	23℃14日経過後 (PS/25℃)	280	219	195	180	2液混合タイプ
	50℃14日経過後 (PS/25℃)	410	350	305	255	
理 化 物 性	100%伸長モデュラス (kg/cm ²)	191	188	153	152	127
	200%伸長モデュラス (kg/cm ²)	320	310	285	270	175
	引張り強さ (kg/cm ²)	330	360	410	350	400
	伸び (%)	410	420	430	400	400

特開平2-283710 (19)

実施例10

表-3に示した、ALD-2を47g (0.274当量)、トリメチロールプロパン付加物(三井東圧化学製、オレスターP-45-75S、NCO含有量11.6%)100g (0.304当量)、トルエン18gを混合し、密栓して、50℃にて1ヶ月間貯蔵したが変化は認められなかった。

貯蔵後ガラス板上に、0.5mmの厚みで塗布し、相対湿度50%、25℃の雰囲気にて放置したところ、60分で表面が硬化し、鉛筆硬度Hの塗膜が得られた。

実施例11

表-3に示した、ALD-1を31g (0.126当量)、トルエンジイソシアナートとポリオキシシテトラメチレンジグリコールとの付加物(三井東圧化学製、ハイブレンL-167、NCO含有量5.36%)100g (0.151当量)、ジブチルフタレート35g、2-エチルヘキサン酸0.8gを混合し、密栓して、50℃にて1ヶ月間貯蔵したが硬化は認められなかった。

ル(分子量3000)1802gと100℃で10時間反応させた。末端NCO基は1.9重量%、粘度は41,000cps/25℃であった。

チクソ剤・・・日本アエロジル社製造超微粒子疎水性シリカR-972

尚、物性測定は実施例8と同様に行った。

3リッターのプラネタリーミキサーにジオクチルフタレート380g、炭酸カルシウム400g、酸化チタン99g、無水硫酸アルミ75g、耐候安定剤(イルガノックス1010)8gを装入し、常温にて15分混練し、続いて、100℃にて混練しつつ真空にて脱水操作を1時間行った。

次にプレポリマー446g(0.2018当量)、ポリアルジミン誘導体ALD-5の60%キシレン溶液124g(0.1816当量)を装入し、常温にて15分混練した。

更にチクソ剤R-972を130g、キシレンを175gを装入し、真空中にて常温で10分混練し本発明の湿気硬化性ポリウレタンコーキング材を得た。

このコーキング材のタックフリータイムは表

貯蔵後ガラス板上に、0.5mmの厚みで塗布し、相対湿度50%、25℃の雰囲気にて放置したところ、80分で表面が硬化した。

硬化した塗膜の機械強度はJIS-K6301により測定した。塗布後23℃、相対湿度50%中に7日間放置し、この試料を更に50℃中に7日間放置した時の100%、200%モデュラス、引張り強さ及び伸びを測定した。

100%モデュラス115Kg/cm²、200%モデュラス210Kg/cm²、引張り強さ350Kg/cm²、伸び280%となり、発泡も全く認められず、防蝕用塗料としての性能を保持していた。

実施例12

実施例には次の原料を使用した。

ポリアルジミン誘導体・・・表-3に示したALD-5を使用した。

プレポリマー・・・イソシアナートとして、4-トリレンジイソシアナート598gを使用し、これをポリオキシプロピレンジグリコール(分子量2000)2600g、ポリオキシプロピレントリオ

-5に示す如く、通常市販されている高硬度車両用シーリング材、コーキング材に比較して短く、硬化性は改良された。

また、表-6に示す如く硬度、強度ともにすぐれ、50℃で14日間密閉貯蔵後の作業性は良好であり、施工した後の硬化物には発泡はまったく認められなかった。さらに硬化温度が80℃という高い温度においても発泡はまったく認められなかった。

実施例13

3リッターのプラネタリーミキサーにジオクチルフタレート380g、炭酸カルシウム400g、カオリンクレー75g、酸化チタン99g、耐候安定剤(イルガノックス1010)8gを装入し、常温にて15分混練し、続いて、100℃にて混練しつつ、真空にて脱水操作を1時間行った。

次にプレポリマー446g(0.2018当量)、ポリアルジミン誘導体ALD-6の60%キシレン溶液131g(0.1816当量)を装入し、常温にて15分混練した。

特開平2-283710 (20)

更にチクソ剤R-972を130g、キシレンを180g投入し、真空中にて常温で10分加熱し、本発明の湿気硬化性ポリウレタンコーキング材を得た。

このコーキング材のタックフリータイムは表-5に示す如く、通常市販されている高硬度車両用シーリング材、コーキング材に比較して短く、硬化性は改良された。

また、表-6に示す如く硬度、強度ともにすぐれ、50℃で14日間密閉貯蔵後の作業性は良好であり、施工した後の硬化物には発泡はまったく認められなかった。

さらに硬化温度が80℃という高い温度においても発泡はまったく認められなかった。

比較例2

実施例12あるいは13においてポリアルジミン誘導体を使用しなかった以外、実施例12あるいは13と同様に処理した。結果は表-5に示すように、硬化が非常に遅くなった。また表-6に示すように、施工した後の硬化物は発泡が生じ

たため、機械的物性は劣っていた。

表-5 (配合はg数を示す)

配 合	実 施 例		比較例
	12	13	2
炭酸カルシウム	400	400	475
酸化チタン	99	99	99
無水硫酸アルミ	75		
カオリンクレー		75	
DOP	380	380	380
プレポリマー	445	445	445
(当量数)	(0.2018)	(0.2018)	
アエロジルR-972	130	130	130
キシレン	175	180	175
イソガノックス1010	8	8	8
ALD-5、60%キシレン溶液	124		
(当量数)	(0.1816)		
ALD-5、60%キシレン溶液		131	
(当量数)		(0.1816)	
タックフリータイム	25	30	300以上
内部硬化性(時間)	10~20	10~20	20以上

表-6

	実 施 例		比較例
	12	13	2
貯蔵安定性			
針入度(10 ⁻¹ mm)			
製造直後	2秒	420<	420<
	5秒	420<	420<
50℃×14日後	2秒	230	230
	5秒	330	360
硬化後の物性			
モジュラス(kg/cm ²)			
100%伸長	10.5	11.5	1.5
200%伸長	20.2	22.4	3.5
引張り強さ(kg/cm ²)	31	32	10
伸び(%)	310	330	850
発 泡 状 態	無	—	有

特開平2-283710 (21)

(湿気硬化性ポリウレタン防水材の実施例及び比較例)

実施例14

実施例には、次の原料を使用した。

ポリアルジミン誘導体・・・表-3に示したALD-1を使用した。
 プレポリマー・・・イソシアネートとして2,4-メトリレンジイソシアネート598gを使用し、これをポリオキシプロピレングリコール(分子量2000)2800g、ポリオキシプロピレントリオール(分子量3000)1802gと100℃で10時間反応させた。求核NCO基は1.9重量%、粘度は41,000 cps/25℃であった。

沈降防止剤・・・日本アエロジル社製造超微粒子疎水性シリカSR-972

物性測定は実施例8と同様にして行い、引張り強さ及び伸びを測定した。

3リッターのプラネタリーミキサーにジエチルフタレート220g、炭酸カルシウム610g、酸化チタン80g、2-エチルヘキサン酸10g、耐

候安定剤(イルガノックス1010)12gを装入し、常温にて15分混練し、続いて、100℃にて混練しつつ、真空にて脱水操作を1時間行った。次にプレポリマー849g(0.293当量)、ポリアルジミン誘導体ALD-1の60%トルエン溶液100g(0.246当量)を装入し、常温にて15分混練した。
 更にチクソ剤アエロジルR-972を15g、トルエンを160g装入し、真空中にて常温で10分混練し本発明の湿気硬化性ポリウレタン防水材を得た。

この防水材のタックフリータイムは表-7に示す如く、通常市販されている一液型ポリウレタン防水材に比較して短く、硬化性は改良された。

また、表-7に示す如く硬度、強度ともにすぐれ、50℃で14日間密閉貯蔵後の作業性は良好であり、施工した後の硬化物には発泡はまったく認められなかった。

実施例15

また、本組成物は、一液硬化タイプ床材としての性能を保持していた。

比較例3

実施例14でポリアルジミン誘導体を使用しなかった以外は実施例14と同様に処理した。結果は表-7に示すように硬化が非常に遅くなり、施工した後の硬化は発泡が生じたため機械的物性は劣っていた。

3リッターのプラネタリーミキサーにジエチルフタレート220g、炭酸カルシウム610g、酸化チタン80g、2-エチルヘキサン酸5.0g、耐候安定剤(イルガノックス1010)12gを装入し、常温にて15分混練し、続いて100℃にて混練しつつ、真空にて脱水操作を1時間行った。

次にプレポリマー849g(0.293当量)、ポリアルジミン誘導体ALD-0の60%トルエン溶液106g(0.266当量)を装入し、常温にて15分混練した。

更にチクソ剤アエロジルR-972を15g、トルエンを160g装入し、真空中にて常温で10分混練し、本発明の湿気硬化性ポリウレタン組成物を得た。

この組成物のタックフリータイムは短く、硬化性は良好であった。

また、表-7に示す如く、硬化物の硬度、強度ともにすぐれ、50℃で14日間密閉貯蔵後の作業性は良好であり、施工した後の硬化物には発泡はまったく認められなかった。

特開平2-283710 (22)

表-7

		実 施 例		比 較 例	
		14	15	3	4
配 合 知 方 法	炭酸カルシウム	610	610	610	610
	酸化チタン	60	60	60	60
	2-エチルヘキサン酸	10	5	10	10
	DOP	220	220	320	220
	プレポリマー	649(0.293)	649(0.293)	718	649(0.293)
	アエロジルR972	15	15	29	15
	トルエン	160	160	80	160
	イソガノックス1010	12	12	12	12
貯 蔵 安 定 性	ALD-1のトルエン60%溶液	100(0.294)			
	ALD-8のトルエン60%溶液		108(0.295)		
	ALD-10のトルエン60%溶液				83(0.265)
	() 値は当量数を示す				
貯 蔵 安 定 性	28℃ 14日後				
	硬化性 タックフリータイム (分)	100	80	>300	120
	粘度 (PS/25℃)	23.0	23.0	35.0	23.0
	特性 100 %伸長モジュラス(kg/cm ²)	12.5	8.6	4.2	17.4
	引張り強さ (kg/cm ²)	35.1	43.2	29.8	32.4
	伸び (%)	410	780	1100	280
	発泡状態	無	無	有	無
	50℃ 14日後				
貯 蔵 安 定 性	硬化性 タックフリータイム (分)	100	80	>300	200
	粘度 (PS/25℃)	42.6	35.8	45.0	97.9
	特性 100 %伸長モジュラス(kg/cm ²)	10.2	7.0	3.9	11.3
	引張り強さ (kg/cm ²)	28.6	32.5	27.2	24.4
	伸び (%)	410	780	1200	280
	発泡状態	無	無	有	無

比較例 4

実施例 1 において、芳香族ポリアミンとして、三井東圧化学（株）製ポリメリックメチレンジアニリン（MDA-150）を使用し、同様にして得たポリアルジミン誘導体（ALD-10、アミン価299）をトルエンにて溶解し、ALD-10のトルエン60%溶液とした。

次に、実施例 14 において、ポリアルジミン誘導体として、ALD-10のトルエン60%溶液を83g使用し、同様にして、低気硬化性ポリウレタン防水剤を得た。

この防水剤の高温貯蔵後の性能、即ち硬化性、粘度、100%伸長モジュラスの各々の変化は表-7に示す如く大きく、貯蔵安定性は著しく劣っていた。

（発明の効果）

本発明による湿気硬化性ポリウレタン組成物は、長期貯蔵にすぐれている。この組成物に目的に応じて、チクソ性付与剤、充填剤その他を混合して作ったコーキング材、シーリング材、

密封材、防水材、床材、塗料も又、保存安定性、作業性にすぐれており、モジュラスが高く、優れた機械強度を有し、施工した際、空気中の湿度により急速に硬化させることが出来る。

4. 図面の簡単な説明

図-1及び図-2は本発明のポリアルジミン誘導体の赤外吸収スペクトル図の例である。

時間 2-283710 (23)

図-1 (ALD-1)

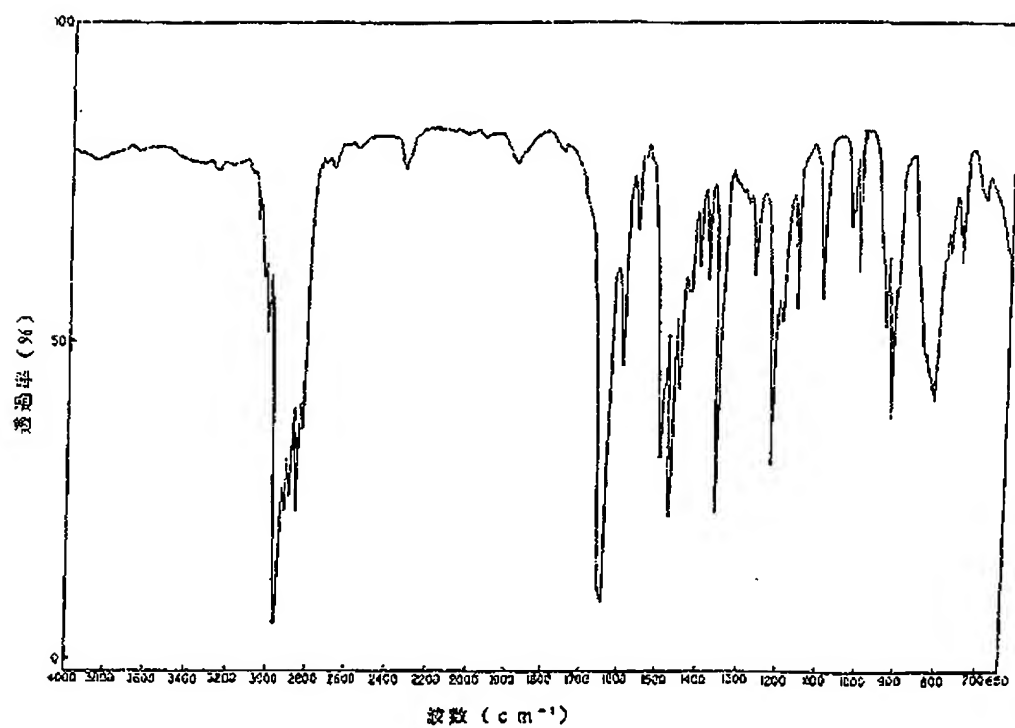


図-2 (ALD-6)

